 PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 24. 17. März 1900. 1. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen:
R. R. Ramsey, Eine photographische Untersuchung elektrolytischer Zellen. S. 269.
O. N. Rood, Über das Flimmer-Photometer. S. 269.
J. C. Shedd, Untersuchung der Strahlung in einem magnetischen Felde mittelst des Interferometers. S. 270.
Vorträge und Reden:
Max Bodenstein, Die Anwendungen des elektrischen Stromes in der Chemie. S. 272.
Referate:
J. L. Prévost und F. Battelli, Der Tod durch den elektrischen Strom. S. 275.
F. Battelli, Der Mechanismus des Todes durch den elektrischen Strom beim Menschen. S. 275.
Tagesereignisse. S. 276.
Personalien. S. 276.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Eine photographische Untersuchung elektrolytischer Zellen.[1])

Von Rolla R. Ramsey.

Töplers Schlierenmethode (Pogg. Ann. 131, 33, 180, 1867) wurde zum Studium der Wirkung einer Elektrolyse von Zink in $ZnSO_4$ benutzt. Der Apparat bestand aus einem regulierbaren Spalte, der von Sonnenlicht beleuchtet war. Das Bild dieses Spaltes wurde durch eine achromatische Linse auf einen anderen Spalt geworfen. Die Zelle wurde der Linse gegenüber gestellt, und ein vergrössertes Bild der Zelle wurde mittels einer photographischen Linse und eines mikroskopischen Objektivs auf die Trockenplatte geworfen. Die Photographien zeigten eine Verdichtung der Lösung an der Anode und eine Aufhellung an der Kathode. Nachdem der Strom eine Zeit lang geflossen war, erschien die Flüssigkeit von Streifen durchsetzt. Eine verdichtete Schicht liegt immer auf den Elektroden. Die Expositionszeit schwankte von „Moment" bis zu 4 Sekunden.

Physikalisches Laboratorium der Indiana-Universität. Febr. 16, 1900.

1) Ausführlich in Phys. Rev. 9, 1899.

(Eingegangen 1. März 1900.)

(Aus dem Englischen übersetzt von H. Th. Simon.)

Über das Flimmer-Photometer.

Von O. N. Rood.

In der Septembernummer des American Journal of Science 1893 berichtete ich über ein neues photometrisches Verfahren, welches auf der Wahrnehmung oder Nichtwahrnehmung eines Flimmerns beruht, das durch die beiden zu vergleichenden bestrahlten Flächen hervorgerufen wird. Ich zeigte dabei, dass die gewonnenen Resultate von der Farbe des bestrahlenden Lichtes unabhängig waren. Die dem Verfahren zu Grunde liegende Idee war die: wenn eine beleuchtete Fläche A vor das Auge gebracht wird, dann plötzlich wieder entfernt und durch eine andere B von gleicher Helligkeit ersetzt wird, so wird die Wiederholung dieses Verfahrens kein Flimmern verursachen, selbst wenn die Oberflächen verschiedene und sehr gesättigte Farben haben, oder auch, wenn die eine von ihnen weiss ist.

Die entsprechenden Versuche wurden mit rotierenden Scheiben aus Kartonpapier ausgeführt, aber ich bemerkte schon in der oben erwähnten Abhandlung, dass es keine Schwierigkeiten haben würde, die Idee bei den verschiedenartigsten photometrischen Verfahren zu verwerten.

Im Jahre 1896 veröffentlichte Professor H. S. Whitman in Physical Review, 3, No. 16 die Beschreibung eines Photometers mit rotierender Kartonpapierscheibe, welches auf dieser Idee beruhte; und im November desselben Jahres hielt ich einen Vortrag vor der National Academy of Sciences, in welchem ich vier Methoden der Verwendung des Flimmerverfahrens für die Photometrie auseinandersetzte. Sie sind charakterisiert durch Anwendung: 1. einer schwingenden konvexen oder konkaven Linse; 2. eines schwingenden Planspiegels; 3. eines sich drehenden kleinwinkligen Glasprismas; 4. eines rotierenden Planspiegels, der nicht genau senkrecht auf seiner Drehungsaxe steht. 1897 beschrieb ich ein vollständiges Photometer, welches auf dem Flimmerprinzipe beruhte, und bei welchem eine schwingende konvexe Cylinderlinse Verwendung fand. Die entsprechende Abhandlung wurde in der Juninummer des Science veröffentlicht und enthielt zum Belege verschiedene mit dem Instrument ausgeführte Messungen. 1899 wurde die konvexe Cylinderlinse durch eine konkave

ersetzt, und dieses Photometer von mir ausführlich in der Septembernummer des American Journal of Science beschrieben. Eine Anzahl erläuternder Messungen sind diesem Bericht beigefügt, um den Grad der Genauigkeit zu zeigen, wenn zwei verschiedene Farben verwendet werden. Dieselbe war ungefähr die gleiche, wie sie mit guten gewöhnlichen Photometern erzielt wird, bei denen nur weisses Licht von genau gleichem Farbenton benutzt wird.

In der Oktobernummer derselben Zeitschrift wurden mit Hülfe dieses Photometers die Verschiedenheiten in der Farbenwahrnehmung von Personen untersucht, welche glaubten, normale Augen zu haben; aus der Beobachtung von elf Personen wurde dann eine Normal- oder Durchschnittsgrundlage der Farbenwahrnehmung abgeleitet. Die Verschiedenheiten in der Farbenwahrnehmung von Personen, die mit einigem Rechte normale Farbenwahrnehmung für sich in Anspruch nehmen, wurden ganz beträchtlich gefunden; sie schwankte um 10 oder 15 % der untersuchten Grösse nach oben und unten.

Mit Hülfe der oben erwähnten Normalgrundlage wurden drei Fälle von Rotblindheit geprüft. Es wurde gefunden, dass nicht nur ihre Rotwahrnehmung, sondern auch die des Grün mangelhaft war, obgleich diese in geringerem Masse. Setzen wir die Wahrnehmung für Rot, Grün, Violettblau beim normalen Auge = 100, dann hatte bei diesen Farbenblinden die Wahrnehmung des Rot den Wert 30 bis 35, des Grün 100 bis 85.

Bei älteren Personen leidet hie und da die Farbenwahrnehmung mehr oder weniger, wahrscheinlich infolge einer Gelbfärbung der Krystalllinse: ein solcher Fall ergab für

Rot	Grün	Violettblau
100	77,2	72

Columbia Universität, New-York, Febr. 17, 1900.

(Eingegangen 3. März 1900.)

(Aus dem Englischen übersetzt von H. Agricola.)

Untersuchung der Strahlung in einem magnetischen Felde mittelst des Interferometers.

Von John C. Shedd.

In der historischen Entwickelung des vorliegenden Gegenstandes sind zwei ganz verschiedenartige experimentelle Methoden ausgebildet worden. Die erste derselben ist die spektrophotographische, welche von Dr. P. Zeeman und der Mehrzahl seiner Nachfolger angewendet wurde. Diese Methode findet ihre Grenzen: 1. in Bezug auf die Grössenordnung durch die geringe auflösende Kraft des verwendeten Gitters, so dass gute Resultate nur durch Verwendung sehr starker magnetischer Felder erhalten werden können; 2. in Bezug auf die Genauigkeit durch die weite Fehlergrenze bei der Einstellung des Mikrometers, speciell wenn verschwommene Linien gemessen werden sollen.

Die zweite Methode verdanken wir Prof. Michelson. Sie besteht in der Anwendung des Interferentialrefraktometers, wie es von ihm konstruiert worden ist. Es zeigt sich, dass diese Methode eine der photographischen Methode überlegene auflösende Kraft hat, weshalb sie sowohl bei kleinen als bei grossen Werten der magnetischen Feldstärke verwendbar ist.

Die Resultate, die bisher mit diesen Methoden erzielt sind, können kurz folgendermassen zusammengefasst werden:

I. Mit der spektrophotographischen Methode:

1. Eine Einteilung der Spektrallinien nach dem durch die Wirkung des magnetischen Feldes hervorgebrachten Linientypus. 2. Die Messung der Änderung der Wellenlänge, die durch das magnetische Feld bewirkt wird, und eine Bestimmung des Verhältnisses der Ionenladung zur Ionenmasse (e/m).

II. Mit der Interferometer-Methode:

Prof. Michelson hat drei wohl charakterisierte Linientypen und vielleicht auch einen vierten aufgestellt.

Die Versuche, die jetzt kurz beschrieben werden sollen, hatten den Zweck: I. Die Bedingungen zu finden, welche die Beobachtung der Erscheinung begrenzen. II. Die Handhabungsschwierigkeiten und den Genauigkeitsgrad der beiden Methoden zu vergleichen. III. Zu prüfen, ob bei verschiedenen Temperaturen die magnetische Wirkung eine völlig andere wird. IV. Die magnetische Verschiebung (d. h. die Änderung der Wellenlänge) der untersuchten Spektrallinien zu messen und das Verhältnis e/m zu bestimmen, ferner den Polarisationszustand der Linienbestandteile zu ermitteln.

Bei den Untersuchungen von Teil I. II. III. wurde eine Natriumflamme und Natrium in einer Vakuumröhre benutzt. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

I. 1. Die magnetische Verschiebung der Natriumlinien D_1 und D_2, wie sie von einer offenen Flamme geliefert werden, kann mit der spektroskopischen Methode bei der Temperatur der Bunsenflamme nicht deutlich beobachtet werden, auch nicht bei der der Gebläseflamme; noch auch bei der Temperatur des Sauerstoff-Wasserstoff-Gebläses, trotzdem Vorsichtsmassregeln gegen plötzliche Änderungen getroffen waren. 2. Die Erscheinungen können besser

parallel, wie senkrecht zu dem magnetischen Felde beobachtet werden, und die Feldstärke, die nötig ist, um ein reines (d. h. sichtbares) Triplet zu erzeugen, ist doppelt so gross wie die für ein Doublet erforderliche. 3. Sowohl wenn der Magnet erregt, als wenn der Strom unterbrochen wird, zeigen die Spektrallinien eine ziemlich lange Zeit hindurch eine Trägheitsnachwirkung. Diese Zeit scheint nicht völlig von der Selbstinduktion des Magneten herzurühren, sondern muss teils den Nachwirkungen der Gesichtswahrnehmung, teils der Trägheit der Ionen zugeschrieben werden. 4. Eine Feldstärke von wenigstens 15000 cgs Einheiten erscheint für eine befriedigende Beobachtung nötig; Spektren von höherer als zweiter Ordnung sind zu schwach, um gute Wirkungen zu geben.

II. 1. Das Interferometer ist imstande, die magnetische Wirkung von Feldstärken von 1000 cgs Einheiten aufwärts anzuzeigen. 2. Die Kurven der Sichtbarkeit[1]) zeigen selbst unter ungünstigen Umständen deutlich den allgemeinen Charakter der magnetischen Wirkung; sie liefern mit Hülfe eines harmonischen Analysators[2]), wenn sie durch eine Reihe dargestellt werden, eine unvergleichliche Methode der Analyse. 3. Wenn keine harmonische Analyse vorgenommen werden soll, oder für quantitative Messung der Änderung der Wellenlänge, liefert eine andere Anwendung des Interferometers eine bessere Methode.

III. 1. Bei der Temperatur der Bunsenflamme zeigen die Ionen deutlich eine Art von Nachwirkung oder Starrheit, welche plötzlich bei einer Feldstärke von ungefähr 9500 cgs Einheiten eintritt.

2. Diese Ionennachwirkung wird geringer, wenn die Temperatur wächst und ist praktisch nicht vorhanden bei der höchsten Temperatur der Sauerstoff-Wasserstoffflamme oder der Vakuumröhre.

3. Die Änderung in der Wellenlänge erreicht einen Maximalwert, welcher von der Temperatur abhängt, bei ungefähr 11000 C. G. S. Einheiten. Höhere Werte der Feldstärke haben die Wirkung, die Linienbestandteile zu verbreitern und sie nicht weiter zu trennen.

Dieser letztere Punkt mag dem Natrium eigentümlich sein und von der gleichzeitigen Anwesenheit der Linien D_1 und D_2 herrühren. Es sind bisher noch keine Beobachtungen über diese Linien getrennt gemacht worden, weil die zu ihrer Trennung notwendige Dispersion zu gross ist.

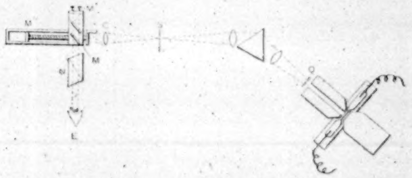
1) Phil. Mag. (5) 44, S. 109—115, 1897. Phil. Mag. (5) 45, S. 348—456, 1898.
2) Phil. Mag. (5) 45, S. 85, 1898.

Messungen der magnetischen Verschiebung.

Die Gleichung, welche die Beziehung zwischen der Wellenlängenänderung $(\lambda - \lambda')$ und der sie erzeugenden magnetischen Feldstärke (H) angiebt, lautet, wenn v die Lichtgeschwindigkeit ist,

$$\lambda - \lambda' = \left(\frac{e}{m}\frac{\lambda^2}{2\pi v}\right) H.$$

Sie zeigt, dass für eine gegebene Wellenlänge λ die Änderung derselben dem Werte von H proportional sein müsste, falls keine Nachwirkung vorhanden ist. Es wurde gefunden, dass eine Nachwirkung bei tiefen Temperaturen vorhanden ist, die aber verschwindet, wenn die Temperatur wächst.



M, M', M''. Interferometer-Spiegel.
Q. $^1/_4$ λ Platte.
N. Nicol.
S. Spalt.
E. Auge oder Fernrohr.

Fig. 1.

Die Bedingungen einer hohen Temperatur und eines kleinen Druckes sind am besten bei der Vakuumröhre erfüllt; daher wurde sie als Lichtquelle verwendet. Die Apparatanordnung ist in Figur 1 dargestellt.

Die Schwierigkeiten, die sich einstellten, waren so gross, dass die befriedigenden Beobachtungen auf die Linien des Natriums, Quecksilbers, Cadmiums und Zinks beschränkt blieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt, ferner graphisch in Fig. 2 aufgezeichnet.

Tafel I.

Substanz	Linie	Magnetische Verschiebung für $H = 5000$ Angström-Einheiten	Magnetische Verschiebung für $H = 10000$ Angström-Einheiten
Natrium[1]) .	gelbe Linie D_1	0,207	0,414
Quecksilber .	gelbe Linie	0,128	0,256
„ .	grüne „	0,155	0,310
„ .	violette „	0,120	0,240
Cadmium . .	rote „	0,131	0,262
„ . .	grüne „	0,120	0,240
„ . .	blaue „	0,137	0,274
Zink . . .	blaue „	0,144	0,288

1) Die Reihenfolge zeigt, dass die Trennung der Kompo-

Verhältnis der Ionenladung zur Ionenmasse.

Die Beziehung der Ionenladung zur Ionenmasse wird durch folgende Gleichung gegeben

$$e/m = \frac{\lambda - \lambda'}{\lambda^2} \cdot \frac{2\pi v}{H}$$

Der Zahlenwert dieses Verhältnisses kann jetzt aus den Werten der magnetischen Verschiebung und den entsprechenden Werten von H berechnet werden. Für die in der Tafel I gegebenen Linien ergeben sich die in Tafel II zusammengestellten Zahlen:

Tafel II.

Substanz	Linie	$e/m \cdot 10^{-6}$	Linientypus (n. Michelson)
Natrium	gelb	22,45	Typus II
Quecksilber . . .	violett	23,81	
Cadmium . . .	blau	22,41	
Zink	blau	23,46	
Quecksilber . . .	grün	18,59	Typus III
Cadmium . . .	grün	17,48	
Quecksilber . . .	gelb	14,35	Typus I
Cadmium . . .	rot	11,93	

In der letzten Spalte ist die entsprechende Liniengruppierung hinzugefügt, wie sie von Professor Michelson[1]) vorgenommen ist. Man erkennt, dass die von Michelson nach der Struktur der Spektrallinien vorgenommene Gruppierung dieselbe ist, wie die, welche man durch Einordnung nach dem Werte des Verhältnisses e/m erhält.

Eine Diskussion der Tafeln I und II, sowie der Figur 2 führt zu nachstehenden Schlussfolgerungen:

1. Eine Gruppierung der Linien nach dem Betrage ihrer magnetischen Verschiebung ist von geringem Wert; aber eine Gruppierung nach dem Werte von e/m ist bemerkenswert.

2. Je kleiner das Verhältnis e/m, desto kleiner ist die Verbreiterung der Linienkomponenten und desto einfacher ist die Struktur: umgekehrt, je grösser das Verhältnis e/m, desto grösser die Verbreiterung und desto verwickelter die Struktur.

Professor J. J. Thomson hat kürzlich gezeigt, dass man guten Grund hat anzunehmen, die Ionenladung sei stets konstant. Wenn man diese Folgerung auf den vorliegenden Fall anwenden darf, so können wir aus Tafel II schliessen, dass die Struktur der Linie um so einfacher ist, je grösser die Masse des Ions ist; und desto verwickelter die Linienstruktur, je kleiner diese Masse ist. Wir schliessen ferner daraus, dass die verschiedenen Spektrallinien einer Substanz von verschiedenartigen Ionen herrühren.

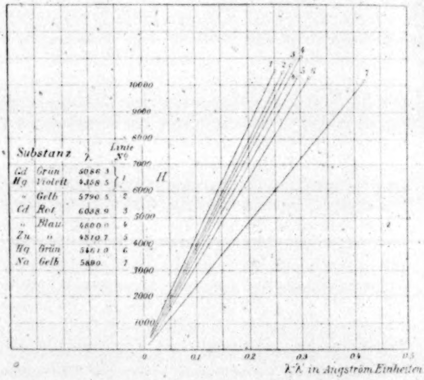


Fig. 2.

Physikalisches Laboratorium der Universität von Wisconsin, Febr. 1900.

(Eingegangen 4. März 1900.)

(Aus dem Englischen übersetzt von H. Th. Simon).

nenten von D_2 ungefähr $^2/_3$ derjenigen von D_1 ist. Der hier gefundene Wert gehört zu D_1, da diese Linie die grössere magnetische Verschiebung hat.

1) Astrophys. Journ. 7, S. 136, 1898; Nature, March 9, 1899.

VORTRÄGE UND REDEN.

Die Anwendungen des elektrischen Stromes in der Chemie.[1])

Von Max Bodenstein.

Ungefähr ebenso alt, wie die Entdeckung der Berührungselektricität durch Volta und seine Zeitgenossen, sind die ersten Versuche, welche die Einleitung chemischer Vorgänge durch elektrische Kräfte zum Gegenstand hatten. Freilich waren auch schon vor Voltas Erfindung

1) Habilitationsvorlesung, gehalten am 28. Oktober 1899 zu Heidelberg. Bei der Ausarbeitung wurde vielfach benutzt: Haber, Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage.

gelegentlich einige elektrochemische Vorgänge aufgefunden worden, so besonders von van Marum,[1]) dem es gelang, durch den Strom einer ausserordentlich grossen Elektrisiermaschine Wasser zu zersetzen, von dem er allerdings nur den einen Bestandteil, den Wasserstoff nachzuweisen vermochte. Aber erst durch die Erfindung der Voltaschen Säule gelangte die Wissenschaft in den Besitz einigermassen ergiebigerer Elektricitätsquellen, und so glückte bald darauf der erste Versuch, welcher eine zielbewusste Anwendung des elektrischen Stromes für chemische Zwecke darstellt: Sir Humphry Davy[2]) schied die Alkalimetalle, Kalium und Natrium, durch Elektrolyse ihrer geschmolzenen Hydroxyde ab, und erzielte damit einen Erfolg, der, zumal in Anbetracht der Mängel der einfachen Voltaschen Kette — besonders ihrer Inkonstanz — der höchsten Bewunderung wert ist.

Heute verfügen Wissenschaft und Technik über unvergleichlich viel gewaltigere Elektricitätsquellen: dem Aufbau konstanter galvanischer Elemente durch Daniell, Grove, Bunsen folgte die Konstruktion der Dynamomaschinen, die in fast unbegrenzten Mengen Elektricität zu erzeugen gestatten, und die Ausgestaltung der Sekundärelemente, der Akkumulatoren, welche die von jenen gelieferte Energie in bequemer Weise aufzuspeichern erlauben.

Da kann es denn nicht überraschen, dass die Anwendungen des Stromes in der Chemie aus jenen frühesten Anfängen heraus sich allmählich in der mannigfaltigsten und vielseitigsten Weise entwickelt haben. Ist doch die Form der Energie, welche wir Elektricität nennen, eine so ungeheuer handliche, so leicht in den grössten und kleinsten Mengen, in höchster und schwächster Intensität zu verwenden und vor allem so leicht in alle anderen Energieformen, Wärme, Licht, Magnetismus, mechanische und chemische Energie umzuwandeln, dass sich ihre Anwendung uns überall im täglichen Leben, in allen Zweigen menschlicher Thätigkeit geradezu aufdrängt. So wurde denn auch ein Gebiet der Chemie nach dem anderen vom elektrischen Strome erobert, freilich nicht ohne mannigfache Schwierigkeiten, und zur Zeit noch längst nicht mit abschliessendem Erfolge. Ja es wird voraussichtlich immer grosse Körperklassen geben, deren elektrochemische Behandlung nur vereinzelte Ergebnisse aufweisen wird: das ganze Gebiet der organischen Verbindungen wird ein Stiefkind der Elektrochemie bleiben, da ihre Unfähigkeit, selbst den elektrischen Strom zu leiten, elektrochemische Eingriffe bei ihnen nur in beschränktem Masse gestattet.

Um so mehr Erfolge hat die Elektrochemie auf anorganischem Gebiete schon jetzt zu verzeichnen, und es ist nicht zu bezweifeln, dass die Zahl derselben bei weiterer Ausarbeitung der doch noch recht jungen Wissenschaft sich in reichem Masse vermehren wird. Gerade die Handlichkeit und Sauberkeit der elektrochemischen Reaktionen hat viel dazu beigetragen, dieselben in der Praxis einzubürgern, zumal eine hinreichende Stromquelle ja im allgemeinen gleichzeitig zahlreiche verschiedene Anwendungen gestattet. Dieser Vorteil kommt hauptsächlich bei den häufig wiederholten analytischen Operationen in Betracht, sowohl im wissenschaftlichen Institut, wie noch mehr im Fabriklaboratorium, und so finden wir einen der ältesten Zweige der angewandten Elektrochemie in der Elektroanalyse.

Die elektrochemische Analyse hat als wesentlichstes Ziel natürlich die Abscheidung der zu bestimmenden Körper in wägbarer Form — freilich sind auch einige andere Methoden vorgeschlagen, so von Erdmann[1]) eine sehr elegante Bestimmung der Alkalimetalle nebeneinander durch Ermittlung der Leitfähigkeit ihrer gemischten Chloridlösung,[2]) von Salomon[3]) und von Behrend[4]) die Benutzung des Elektrometers als Indikator beim Titrieren, besonders gefärbter Lösungen, welche den Farbenumschlag der gewöhnlichen Indikatoren nicht zu verfolgen gestatten[5]) — doch sind dies naturgemäss nur gelegentliche Verwendungen der Elektricität in der Analyse. Viel wichtiger sind die direkten Metallfällungen, welche der Strom hervorruft, wenn er die zu untersuchende Lösung an der, meist in Form einer Platinschale angewandten Kathode verlässt.

Nicht alle Metalle erscheinen dabei auf der Platinschale in glatt anliegender, oder überhaupt in harter auswaschbarer und wägbarer Form; manche scheiden sich schwammig ab, manche in losen Flittern, manche wieder sind so oxydabel, dass sie, wenn auch quantitativ durch den Strom gefällt, doch schon beim Auswaschen

1) Vergl. Ostwald, Lehrbuch. 2. Auflage, 2., Seite 519.
2) Ebenda, Seite 523.

1) Ber. d. D. chem. Ges. **30.** 1175.
2) Die Leitfähigkeit einer, etwa *KCl* und *RbCl* nebeneinander enthaltenden Lösung liegt zwischen den Werten des Leitvermögens, welche die gleich konzentrierten Lösungen der beiden einzelnen Salze zeigen. Eine Kenntnis der drei Leitfähigkeiten gestattet daher eine Ermittlung der relativen Mengen der beiden Salze im Gemisch. Ebenso können Gemische von *KCl* und *KBr*, *KCl* und *KJ* analysiert werden.
3) Salomon, Zeitschr. f. Elektrochemie **4.** 71.
4) Behrend, Zeitschr. f. physik. Chemie **11.** 466 und **15.** 498.
5) Zur Erläuterung diene das Verfahren von Salomon: Durch die zu titrierende Kochsalzlösung geht zwischen Silberelektroden von einer schwachen Stromquelle — deren elektromotorische Kraft unterhalb der Zersetzungsspannung der Lösung liege — ein kaum merklicher Strom hindurch. Zusatz von Silbernitrat ändert hieran nichts, bis der erste Tropfen im Überschuss hinzugefügt wird; die nun entstandene Lösung von Silbernitrat besitzt zwischen Silberelekroden die Zersetzungsspannung Null: Der hindurchgehende Strom nimmt plötzlich merkliche Werte an.

und Trocknen sich in unkontrollierbarer Weise oxydieren. Immerhin ist es gelungen, für eine grosse Anzahl von Metallen geeignete Arbeitsbedingungen zu eruieren, und die elektrische Metallfällung ist ein wichtiges Hilfsmittel der chemischen Analyse geworden.

Natürlich bietet die Elektrolyse auch die Möglichkeit zu Metalltrennungen: elektrolysiert man beispielsweise eine saure Lösung von Kupfer und Zink, so fällt zunächst alles Kupfer aus; nachdem dies aber geschehen, werden an der Kathode nur noch Wasserstoffionen entladen, die vom Lösungswasser dauernd nachgeliefert werden, ohne dass sich Zink mit abscheidet: dies fällt also nicht aus saurer Lösung, und muss daher anderweit, etwa durch Elektrolyse in alkalischer Lösung bestimmt werden.

Ordnet man die Metalle nach ihrer Fähigkeit, aus saurer Lösung zu fallen, so ergiebt sich das Schema

$$\frac{Zn\ Cd\ Fe\ Co\ Ni\ Pb}{Bi\ As\ Sb\ Sn\ Cu\ Hg\ Ag\ Pd\ Pt\ Au}.$$

Die unter dem Striche stehenden Metalle kann man aus saurer Lösung niederschlagen, die über demselben nicht, und eine einfache Methode ihrer Trennung ist damit gegeben.

Geht man von sauren zu anderen Lösungen, so verschieben sich die Verhältnisse z. B.

$$\text{in } KCN\text{: } \frac{Cu\ Pt\ As\ Ni\ Co\ Fe\ Zn}{Au\ Ag\ Hg\ Cd},$$

$$\text{in } Na_2S\text{: conc. } \frac{As\ Sn}{Sb},$$

$$\text{in } (NH_4)_2S\text{: verd. } \frac{-}{Sb\ As\ Sn}.$$

Durch diese Thatsache sind nun natürlich eine grosse Anzahl von Metalltrennungen ermöglicht, deren Bedingungen meist sorgfältig empirisch ausgearbeitet waren, ehe eine zusammenfassende theoretische Deutung der fraglichen Erscheinungen gelungen war. Diese wurde indes ebenfalls in übersichtlicher Weise gewonnen und zwar durch den von Le Blanc[1]) eingeführten Begriff der Zersetzungsspannung, des niedrigsten Kathodenpotentials, bei welchem eben noch Elektrolyse stattfinden kann. Diese Spannung ist identisch mit dem Potential, welches das Metall gegen seine Lösung annehmen würde, und damit gegeben durch einen Ausdruck von Nernst zu

$$\pi = RT \cdot ln\,{}^P/_p.$$

Hier ist R die Gaskonstante, und T die absolute Temperatur; P bezeichnet eine für jedes Metall specifische Grösse, seine „Lösungstension", während p die Konzentration seiner Ionen in der Lösung bedeutet. Bei einer passend gewählten Badspannung wird also zunächst das Metall mit der geringsten Zersetzungsspannung ausfallen, in dem oben erwähnten Beispiel — Kupfer und Zink in saurer Lösung — das Kupfer. In dem Masse als dies sich abscheidet, verarmt die Lösung an Kupferionen, der Nenner des obigen Bruches wird kleiner: die Zersetzungsspannung für Kupfer steigt und erreicht — aber erst wenn die Lösung bis über die Grenze der analytischen Nachweisbarkeit entkupfert ist — den Wert, den die Wasserstoffionen der Säure zu ihrer Entladung gebrauchen. An Wasserstoffionen wird die Lösung nicht ärmer, diese werden dauernd vom Wasser nachgeliefert; es ändert sich nun die Spannung nicht mehr, sondern es findet kontinuierlich Wasserzersetzung statt. Der Wasserstoff bildet demnach eine Art Ventil, welches die verschiedenen Metalle oberhalb und unterhalb der Striche von einander scheidet. Die verschiedene Stellung dieses Ventils je nach der Art der Lösung hat seinen Grund darin, dass die Metalle mit Cyankalium u. s. w. komplexe Ionen bilden, wodurch die Konzentration der freien Metallionen in verschiedenem Masse sich vermindert, und damit ihre Zersetzungsspannung und die Reihenfolge ihrer Zersetzungsspannungen eine andere wird.

Die genaue Messung der Zersetzungsspannungen für die verschiedenen Metalle eröffnet nun aber auch noch einen anderen Weg der elektrolytischen Metalltrennung, der die Zwischenschiebung des Wasserstoffs unnötig macht, und die Trennung zweier nebeneinander ober- oder unterhalb des Striches stehender Metalle ermöglicht. Er ist von Freudenberg[1]) beispielsweise für Kupfer und Silber angegeben worden: diese zeigen gegen eine Lösung, die in Bezug etwa auf beide Nitrate normale Konzentration besitzt, eine Potentialdifferenz von bezw. 0.7 $(Ag\,|\,{}^1/_1\,n\,AgNO_3)$ und 1.14 Volt $(Cu\,|\,{}^1/_1\,n\,Cu(NO_3)_2)$. Eine Spannung von 1 Volt[2]) ist also wohl imstande, alles Silber auszufällen, und zwar bis auf die letzten analytisch nachweisbaren Mengen,[3]) aber kein Kupfer, und die Trennung der beiden Metalle ist somit leicht ausführbar. Praktisch ist dieser Weg indes nur für wenige Trennungen geeignet; er setzt eben eine hinreichend grosse Differenz der

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 8. 299.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 12. 97.

2) In praxi sogar von 1.4 Volt, wahrscheinlich weil die $Cu^{\cdot\cdot}$-ionen zunächst zu einwertigen $Cu^{\cdot}$-ionen entladen werden, die ihrerseits mit dem Luftsauerstoff wieder Kupferoxydsalz bilden.

3) Bei der Abnahme der Konzentration der Silber-ionen von $^1/_1$ zu $^1/_{10}$, $^1/_{100}$ u. s. w. normal steigt die zu ihrer Abscheidung nötige Spannung — nach der Nernstschen Formel — um je 0.057 Volt; also von $^1/_1$ bis $^1/_{10000}$ normal — und letzteres ist bereits eine analytisch nicht mehr nachweisbare Verdünnung — von 0.7 auf 0.9 Volt; sie bleibt somit noch merklich unter dem zur Kupferabscheidung nötigen Potential.

Zersetzungsspannungen voraus, ausserdem erfordert er exaktes Einhalten der geeigneten Spannung, und meist sehr viel Zeit, da man nur mit kleinen Stromstärken arbeiten kann, und er ist daher in der Praxis wohl nur wenig eingeführt.

Wir betrachteten bisher nur die Abscheidungen an der Kathode, die Metalle, die dort als solche erscheinen. Einige wandern indes in Form von Sauerstoffverbindungen an die Anode, Blei als Bleisuperoxyd PbO_2, Mangan als Mangansuperoxyd MnO_2; und für beide Fällungen sind geeignete praktisch wohl anwendbare Versuchsbedingungen ermittelt worden. Von anderen anodischen Abscheidungen ist wenig zu sagen: Versuche, die Bestimmung der Halogene nebeneinander in dieser Weise vorzunehmen, sind zur Zeit noch nicht über ihr Anfangsstadium hinausgediehen.[1])

Im wesentlichen beschäftigt sich also die Elektroanalyse mit der Abscheidung der Metalle in reiner Form an der Kathode; in diesem Ziele stimmt sie überein mit zwei anderen grossen Zweigen der elektrochemischen Praxis, der **Galvanostegie** und der **Galvanoplastik**, von denen die erstere die galvanische Vergoldung, Versilberung, Vernickelung u. s. w. umfasst, während diese die Abformung gegebener Objekte auf elektrolytischem Wege zum Gegenstand hat. Aber während bei der Analyse natürlich die quantitative Entfernung der Metalle aus der Lösung erforderlich ist, und die Form, in welcher sie sich niederschlagen, erst in zweiter Linie in Betracht kommt, ist die Form der Metallüberzüge in der Galvanostegie und Galvanoplastik das Wesentliche, und um hierauf mehr Sorgfalt verwenden zu können, hält man die Zusammensetzung der Lösung hier ungeändert, indem man an der Anode ebensoviel Metall sich lösen lässt, wie an der Kathode der Flüssigkeit entzogen wird.

In ihrer Arbeitsweise sind Galvanostegie und Galvanoplastik einander sehr ähnlich, und nur in einem Punkte merklich verschieden, der in ihrem Wesen begründet ist. Die Galvanostegie, welche gegebenen Gegenständen eine schönere oder haltbare Oberfläche geben soll, verlangt naturgemäss ein festes Haften des Überzugs auf der Unterlage, die Galvanoplastik, welche Negative abformt, bedarf einer leichten Entfernbarkeit des Niederschlags ohne Verletzung des Originals.

In der Galvanostegie müssen daher die Gegenstände aufs sorgfältigste metallisch blank gemacht werden; durch mechanische Behandlung, durch Abkochen mit Kohlenwasserstoffen oder Alkalilaugen, durch Beizung mit Säuren geeigneter Konzentration werden alle Spuren von Schmutz, von Fetten und von Oxyden entfernt, um dem Niederschlagmetall eine völlig metallische Grundfläche zu bieten; in der Galvanoplastik dagegen giebt man den Negativen einen leichten Fetthauch, oder einen äusserst dünnen Überzug von Jodsilber, so dass später ein Abheben des Metallabdrucks leicht gelingt. Für beide Zweige der Technik können übrigens auch nicht-metallische Gegenstände verwendet werden, Gypsabgüsse u. dgl., welchen man durch Einreiben mit Graphitpulver einen dünnen metallisch leitenden Überzug gegeben hat.

(Schluss folgt.)

1) Vergl. indes die erfolgreichen Versuche von Speckete r, Zeitschr. f. Elektrochem. 1898, 539, diese Zeitschr. I, Heft 9 S. 104, 1899.

REFERATE.

Physiologische Physik.

Besorgt von Privatdocent Dr. **H. Boruttau**.

(1) **J.-L. Prévost und F. Battelli, La mort par les courants électriques.** Courant alternatif 1. à bas voltage, 2. à haute tension. Journal de Physiologie et de Pathologie générale, 1899, No. 3, S. 399; 427. Vorläufige Mitteilung in Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 13 mars 1899.

(2) — — **La mort par les courants électriques.** Courant continu. Journal de Physiologie et de Pathologie générale, 1899, No. 4, S. 689. Vorläufige Mitteilung in Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 27 mars 1899.

(3) **F. Battelli, Le mécanisme de la mort par les courants électriques chez l'homme.** Revue médicale de la Suisse Romande, No. 10, Octobre 1899.

In einem, bereits in No. 1/2 dieser Zeitschrift referierten Vortrage eines Nichtmediziners (Kath, Die Sicherheit des Menschen gegenüber elektrischen Anlagen, El. Z., 1899, Heft 34) war dieser zu dem Schlusse gelangt, dass eine unmittelbare resp. endgiltig tötliche Gefährdung des Menschen nur durch grosse Energiemengen zu erreichen sei, wobei durch den Strom eine „Zerstörung des Centralnervensystems" erfolge; dagegen könne mittelbare Gefährdung durch Hemmung der Atem- und Herzthätigkeit, welche aber nicht definitiv zu sein brauche, angenommen werden bei Stromstärken von 0,03 A. ab, sicher bei 0,1 A.; natürlich hänge dieser Effekt bei den verschiedenen technischen Spannungen von den Widerstandsverhältnissen (Berührungsstelle am Körper, Boden, Feuchtigkeit etc.) ab.

Die fleissigen Experimentaluntersuchungen der Genfer Physiologen Prévost und Battelli haben nun aber hinsichtlich der Ursache des

Todes durch Elektricität zu Ergebnissen geführt, welche wesentlich abweichen von den obigen Anschauungen und auch den Ansichten aller bisherigen Autoren, welche letztere in der ausführlichen Veröffentlichung vollständig, wenn auch jeder einzelne kurz, berücksichtigt sind, so auch das wichtige Buch von Kratter, „Der Tod durch Elektricität“, Wien 1896.

Die Verff. fanden in zahlreichen Experimenten, dass dasjenige Organ, welches in jedem einzelnen Falle vom Strome affiziert wird, bestimmt ist durch die Spannung des Stromes innerhalb des Körpers (welche ja natürlich bei gegebener Betriebsspannung sich nach den Widerstandsverhältnissen, insbesondere an den Aus- und Eintrittsstellen richten wird), in zweiter Linie auch durch den Verlauf innerhalb des Körpers (wieviel Stromlinien das Organ treffen); dies gilt in gleicher Weise, mutatis mutandis, für Gleich- und Wechselstrom. Ausserdem ist bei ersterem massgebend, ob ein- oder mehreremal geschlossen resp. geöffnet wird, für letzteren die Dauer der Applikation und Frequenz der Wechsel. Die Spannungswerte für das nämliche Organ sind bei den verschiedenen Tierarten verschieden: immer aber lähmen die höchsten Spannungen nur die Atembewegungen, welche Hemmung unter Umständen von selbst überwunden werden kann; in den meisten Fällen hilft hier künstliche Atmung; — die niedrigsten überhaupt wirksamen Spannungen lähmen dagegen das Herz, indem sie es in ungeordnete erfolglose Bewegungen seiner einzelnen Muskelfasern — sog. Flimmern —, statt der rhythmischen geordneten Pumpkontraktionen versetzen; daran geht das Herz und der ganze Körper meistens zu Grunde; als einziges Rettungsmittel erwies sich im Tierexperiment gelegentlich die direkte Applikation eben von hochgespanntem Wechselstrom auf das Herz selbst, wodurch es wieder zu ordentlichem Schlagen kam; übrigens gilt diese Empfindlichkeit gegen Niederspannungsstrom für das Hunde-, Katzen- und Meerschweinchenherz; das Kaninchen- und Rattenherz wird durch Elektricität kaum dauernd geschädigt. Ströme mittlerer Spannung können zur Tötung insbesondere von Hunden sehr wirksam sein durch gleichzeitige Hemmung der Atmung und Lähmung des Herzens.

Ganz analoge Verhältnisse nehmen die Verff. nun auch für den Menschen an, und Battelli sucht die massgebenden Spannungswerte zu erschliessen vor allem aus den amerikanischen elektrischen Hinrichtungen und aus den neueren Unfällen in der Technik: die im ersteren Fall applizierten Spannungen von 1300 bis 1700 Volt (Wechselstrom) genügten oft nicht zur dauernden Aufhebung der Atmung: erst wiederholte und langandauernde Applikation, bei welcher in der That, wie Kath (s. oben) annimmt, die grossen Energiemengen zerstörend auf grössere Partien des Centralnervensystems einwirken mochten, erreichte den gewünschten Zweck.

In der Technik sind die Spannungen meistens geringer, und da durch Niederspannungen bis zu 150 Volt herab Todesfälle vorgekommen sind, dürften diese auf Herzlähmung zu beziehen sein: ausserdem ergiebt sich durch die meist ins Spiel kommenden hohen Widerstände bei den üblichen mittleren Spannungen meist ein geringeres Gefälle innerhalb des Körpers, — ein weiterer Grund, die meisten Unfälle auf Herzlähmung zu beziehen, d. h. Hervorrufung von meist definitivem, absolut tötlichem „Flimmern“ des Herzens, gegen welches kein in praxi anzuwendendes Mittel hilft, auch nicht die künstliche Atmung, welche ja bei Atemlähmung durch Hochspannung indiziert ist und überhaupt das einzige Mittel darstellt, welches Ärzte und Techniker (in ihrer Ratlosigkeit, wie es Kurella in seinem Referat über den Kathschen Vortrag — Ztschr. f. Elektrotherapie und ärztl. Elektrotechnik, 1899, No. 4 — nennt) überhaupt kennen.

Umso wichtiger wird also die Ermahnung zur Vorsicht und Einrichtung von Sicherheitsvorkehrungen in den elektrischen Betrieben bleiben! — Boruttau.

Tagesereignisse.

Nach einer Verfügung der hessischen Regierung sind vom 1. April ab an der Universität Giessen Frauen als Hospitantinnen zum Studium zugelassen. Sie müssen die Aufnahme schriftlich beim Rektor nachsuchen und angeben, welches Fach sie hauptsächlich studieren wollen. An Papieren sind beizulegen: Ausweise über die wissenschaftliche Vorbildung, ein Lebenslauf, die etwa schon auf Hochschulen empfangenen Studienausweise und die Quittung des Quästors. Die Aufnahmegebühr beträgt 10 Mark, für Frauen, die schon an einer Universität hospitiert oder studiert haben, 5 Mark. Über die Aufnahme entscheidet der Rektor, ebenso über die Zulänglichkeit der Vorbildungsausweise. Die Dozenten haben ihre schriftliche Einwilligung zur Zulassung zu ihren Vorlesungen oder Übungen zu geben. Versagt der Rektor die Aufnahme, so kann die Entscheidung des Senats angerufen werden. Für bestimmte Vorlesungen kann der Rektor auf Antrag des Dozenten diesem die allgemeine Ermächtigung zur Zulassung von Frauen erteilen.

Personalien.

In der naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität Heidelberg habilitierte sich der bisherige Assistent am chemischen Universitäts-Laboratorium Dr. August Klages aus Hannover. Seine Probevorlesung behandelte die chemischen Grundstoffe.

Der ausserordentliche Professor Dr. Drude an der Universität Leipzig hat einen Ruf als ordentlicher Professor der Physik an die Universität Giessen erhalten und angenommen.

Für die Redaktion verantwortlich Dr. H. Th. Simon in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.